

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-262650

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

(51)Int.Cl.

G03C 5/30
G03C 1/035
G03C 5/26
G03C 5/31

(21)Application number : 07-069522

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 28.03.1995

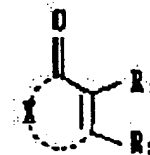
(72)Inventor : YAMATANI YORIHIRO

(54) PROCESSING METHOD OF SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce a replenisher, provide excellent stability with the lapse of time without losing sensitivity even by a quick processing, and improve silver tone property and color persistence property by using a developer and/or development replenisher containing specified compounds in processing.

CONSTITUTION: A developer and/or development replenisher having a compound represented by the formula I and a compound represented by the formula II are used in processing. In the formulae, R1, R2 each independently represent a hydroxyl group, an amino group, an acylamino group, or an alkylsulfonylanxino group. X represents an atomic group necessary for forming a 5 to 6 membered ring together with two vinyl carbon atom and carbonyl carbon atom substituted by R1, R2. X2 and Y, which may be the same or different, represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an amino group, or an ammonium group. R21, R23 represent alkylene groups, and these alkylene groups may have ether bondings. R22 represents an alkylene group which may have an ether bonding.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-262650

(43) 公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 5/30			G 0 3 C 5/30	
1/035			1/035	
5/26			5/26	
5/31			5/31	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平7-69522
(22) 出願日 平成7年(1995)3月28日

FP03-0238 -00WC-HP
03.12.16
SEARCH REPORT

(71) 出願人 000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(72) 発明者 山谷 自広
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内
(74) 代理人 弁理士 高月 亨

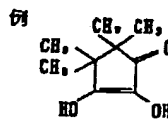
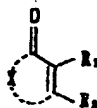
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

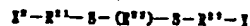
【目的】 補充液を低減し、迅速処理されても感度を損なうことなく、経時安定性に優れ、銀色調性、残色性の向上したハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供する。

* 【構成】 現像処理に下記(1)で表される化合物及び(2)で表される化合物を含有する現像液及び/または現像補充液を用いるハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

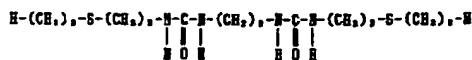
(1)



(2)



例

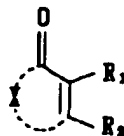


【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、

現像処理に下記一般式(1)で表される化合物及び一般*

一般式(1)



一般式(2)

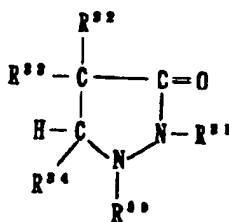


一般式(1)中、 R_1 、 R_2 は各々独立にヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、メルカプト基またはアルキルチオ基を表す。 X は R_1 、 R_2 が置換している2つのビニル炭素原子とカルボニル炭素原子と共に5～6員環を形成するのに必要な原子群を表す。〔一般式(2)中、 X^1 と Y は同一でも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アミノ基、アンモニオ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノカルボニル基、またはアミノスルホニル基を表す。 R^{11} 、 R^{22} はアルキレン基を表し、これらのアルキレン基はエーテル結合を有していてもよい。 R^{22} は $R^{11}-CO-NH-R^{11}-NH-CO-R^{11}$ 、またはエーテル結合を有してもよいアルキレン基を表す。 R^{22} は $-(CH_2)_{n_1}-N(R^{11})-(CH_2)_{n_2}-$ または $-O-(CH_2)_{n_1}-S-(CH_2)_{n_2}-O-$ を表す。 R^{11} 、 R^{22} はエーテル結合を有してもよいアルキレン基、 R^{11} は水素原子またはアルキル基を表し、 n_1 、 n_2 は1～5の整数を表す。〕

【請求項2】現像液中に下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化2】

一般式(3)



一般式(3)式中、 R^{11} はアリール基を表す。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、

*式(2)で表される化合物を含有する現像液及び/または現像補充液を用いることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

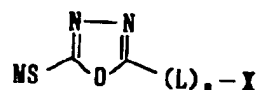
【化1】

それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。

【請求項3】現像液に下記一般式(4)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化3】

一般式(4)



一般式(4)中、 M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはアルカリ条件下で開裂する基を表し、 L はアルキレン、アルケニレン、エーテル、チオエーテル、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子あるいは置換してもよいアルキル基を表す)を単独または組合せて構成される2価の有機基を表し、 X はアルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、ヒドロキシ基、置換してもよいヘテロ環残基を表す。 n は0または1を表す。

【請求項4】前記ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀粒子が塩化銀含有率10モル%以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】現像補充液の補充量が220ミリリットル/m以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】全処理時間(Edge to Edge)が35秒以内でなされることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光

材料の処理方法に関する。特に、補充液を低減し、迅速処理されても感度を損なうことなく、経時安定性に優れ、銀色調、残色性の向上したハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀写真感光材料の消費は増加の一途をたどっており、それに伴いハロゲン化銀写真感光材料の現像処理枚数も増加していることから、処理の迅速化が強く要望されている。また、使用される処理液量が増えるために補充液を頻繁に交換しなくてはならず、補充量の低減も強く望まれている。また、廃液量も、1996年からの海洋投棄禁止など、環境汚染負荷低減や、処理作業の簡便化のために、低減あるいはリサイクルする方向である。

【0003】単純な迅速化は、現像工程においては現像時間の短縮となる。しかしこれによると現像が充分に行われず、感度やコントラストの低下を伴うおそれがあるため、現像性の向上が必要である。その手段としては現像主薬の増量や、現像液のpHアップなどが知られている。しかしこのための例えばこれらのような系の還元の活性度を上げる方法は、そのままでは経時で現像液の空気酸化耐性の劣化につながり、その結果安定な現像レベルを保つのが困難になる。空気酸化耐性の比較的良好な現像主薬を用いる方法も知られているが、例えばピラゾリドン類などの現像主薬は増量することにより処理した感光材料の銀色調が劣化するという欠点がある。

【0004】また、現在、黒白ハロゲン化銀写真感光材料を処理する処理液では現像主薬として主にジヒドロキシベンゼン類、特にハイドロキノン等多量に使っているが、ハイドロキノンは毒性を持っていることから、環境負荷低減、作業環境向上のためにもこれに変わるものの必要性が望まれてきた。その1つが米国特許第2688549号、特開平3-249756などに記載のレダクトン類であるが、これらの化合物はアルカリ現像液中では加水分解して酸を生成することで、現像活性を経時で失っていくという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題に対して、本発明の課題は、補充液を低減し、迅速処理されても感度を損なうことなく、経時安定性に優れ、銀色調性、残色性の向上したハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料の処理方法において、現像処理に一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物を含有する現像液及び/または現像補充液を用いることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によって達成された。(化学式は後記す

る)。

【0007】以下、本発明について詳述する。まず、本発明に係る一般式(1)で表される化合物について説明する。

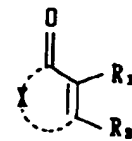
【0008】本発明において、一般式(1)で表される化合物は、現像液1リットル当たり0.005~0.5モル、より好ましくは0.02~0.4モル用いるのが好ましい。

【0009】次に、一般式(1)について更に詳しく述べる。一般式(1)は、次に示すとおりである。

【0010】

【化4】

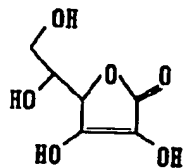
一般式(1)



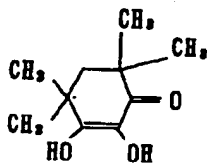
【0011】上記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 は各々独立にヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基を表し、Xは環形成原子団で、好ましくは炭素原子あるいは酸素原子あるいは窒素原子から構成され、 R_1 、 R_2 が置換している2つのビニル炭素とカルボニル炭素と共同で5~6員環を構成する。更に、具体的には、 R_1 、 R_2 は各々独立にヒドロキシ基、アミノ基(置換基として炭素数1~10のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、ヒドロキシエチル基などを置換基として有するものを含む)、アシルアミノ基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など)、アルキルスルホニルアミノ基(メタンスルホニルアミノ基など)、アリールスルホニルアミノ基(ベンゼンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基など)、アルコキシカルボニルアミノ基(メトキシカルボニルアミノ基など)、メルカプト基、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基など)を表す。 R_1 、 R_2 として好ましい例として、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。Xは好ましくは炭素原子あるいは酸素原子あるいは窒素原子から構成され、 R_1 、 R_2 が置換している2つのビニル炭素とカルボニル炭素と共同で5~6員環を構成する。Xの具体例としては、 $-O-$ 、 $-C(R_1)(R_2)-$ 、 $-C(R_1)=$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_1)-$ 、 $-N=$ を組み合わせで構成される。ただし R_1 、 R_2 、 R_3 は各々独立に水素原子、炭素数1~10の置換してもよいアルキル基(置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げることができる)、炭素数6~15の置換してもよいアリール基(置換基としてアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げる

ことができる)、ヒドロキシ基、カルボキシ基を表す。
更にこの5～6員環には飽和あるいは不飽和の縮合環を形成してもよい。この5～6員環の例として、ジヒドロフラノン環、ジヒドロピロン環、ピラノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキセノン環、ピロリノン環、ピラゾリノン環、ピリドン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環などが挙げられ、好ましい5～6員環の例とし*

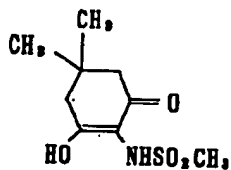
A-1



A-3



A-5



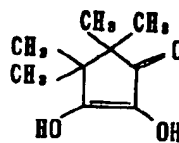
[0013]

*て、ジヒドロフラノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキセノン環、ピラゾリノン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環を挙げることができる。以下に本発明の一般式(1)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

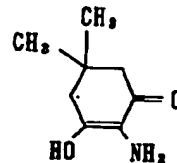
[0012]

[化5]

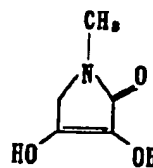
A-2



A-4



A-6

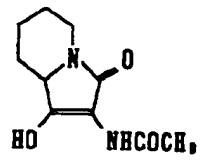


[化6]

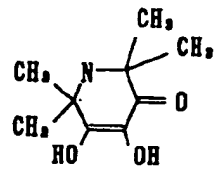
(5)

特開平8-262650

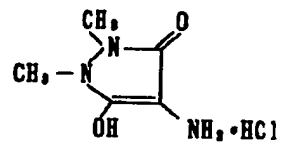
A-7⁷



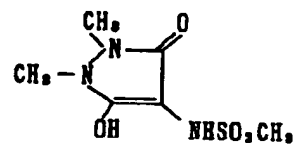
A-8



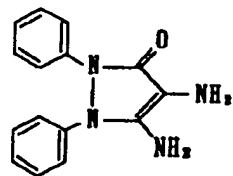
A-9



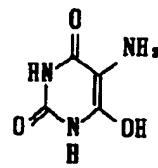
A-10



A-11



A-12



[0014]

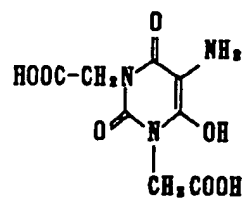
[化7]

(6)

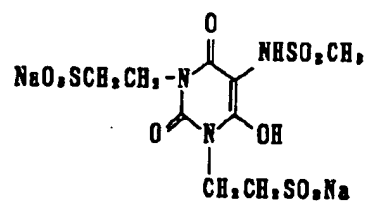
特開平8-262650

10

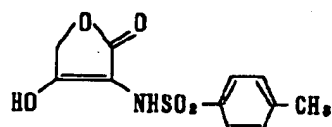
9
A-13



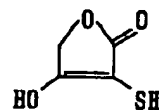
A-14



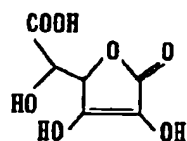
A-15



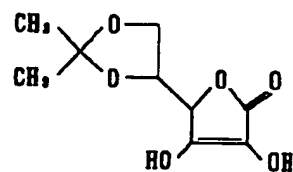
A-16



A-17

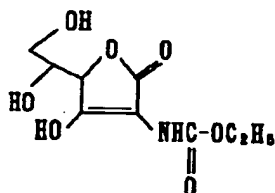


A-18

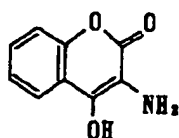


[0015]

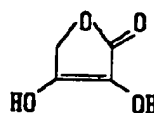
[化8]

11
A-19

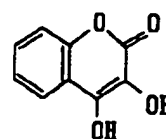
A-21



A-20



A-22



【0016】次に、一般式(2)で表される化合物について詳述する。一般式(2)で表される化合物については、従来、これを現像スターターに添加して、ランニング感度安定性を達成させることが知られていた。これに対し、本発明者は、現像液あるいは現像補充液中に上記一般式(1)で表される化合物とともに、この一般式(2)で表される化合物を含有させることにより、一般式(1)で表される化合物のみの場合に対して経時安定性、銀色調、残色性に優れた処理を実現できることを見いだした。特に、銀色調については、感光材料の側から*

一般式(2)

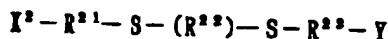
20* 処理性を向上させる目的で塩化銀含有率の高い粒子を用いた場合、従来の構成では見られなかった効果が得られた。

【0017】すなわち、本発明の効果は一般式(1)(2)で表される化合物を用いることによって実現されたのである。

【0018】一般式(2)について更に述べる。一般式(2)は、次のとおりである。

【0019】

【化9】



【0020】一般式(2)中、 X^1 と Y は同一でも異なってもよい水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アミノ基、アンモニオ基、カルボキシル基、スルホ基、アミノカルボニル基、またはアミノスルホニル基を表す。 X と Y とで環を形成してもよい。 X 、 Y の置換基としては、水素原子、炭素数1~5の置換基を有してもよいアルキル基、例えばメチル基、エチル基、置換基を有してもよいアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジシアンエチルアミノ基、モルホリノ基、アンモニオ基、例えばトリメチルアンモニオ基、アミノカルボニル基、例えばジメチルアミノカルボニル基、アミノスルホニル基、例えばジメチルアミノスルホニル基が好ましい。

【0021】また、一般式(2)で表される化合物は無機または有機の酸の塩でもよい。好ましい塩としては、塩酸、硫酸、硝酸、臭化水素酸、砒酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスル

ホン酸などが挙げられる。

【0022】 R^{11} 、 R^{12} はアルキレン基を表し、これらのアルキレン基はエーテル結合を有していてもよい。

【0023】 R^{12} は、 $R^{12}-CO-NH-R^{12}-NH-CO-R^{12}$ 、またはエーテル結合を有してもよいアルキレン基を表す。

40 【0024】 R^{12} は $-(CH_2)_{n_1}-N(R^{12})-(CH_2)_{n_2}-$ または $-O-(CH_2)_{n_3}-S-(CH_2)_{n_4}-O-$ を表す。

【0025】 R^{11} 、 R^{12} はエーテル結合を有してもよいアルキレン基、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表し、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 は1~5の整数を表す。

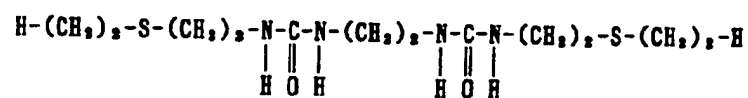
【0026】以下、一般式(2)で表される化合物の具体例を示すが本発明において使用できる化合物はこれらの例示化合物のみに限定されるものではない。

【0027】

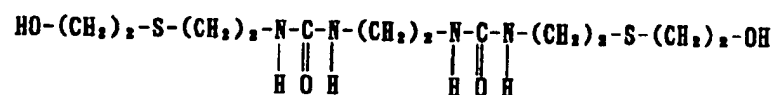
【化10】

¹³
(2) - 1

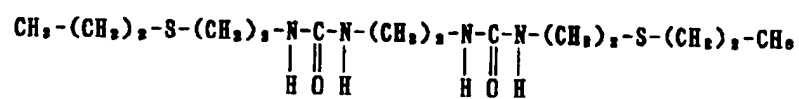
¹⁴
:



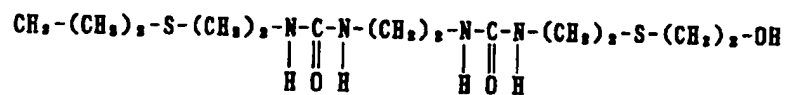
(2) - 2



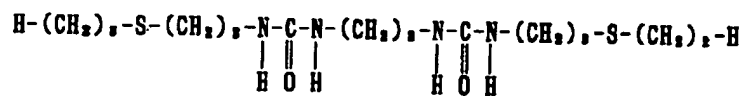
(2) - 3



(2) - 4



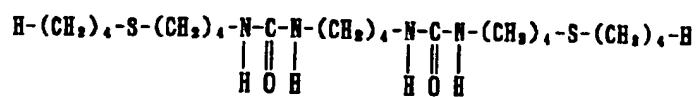
(2) - 5



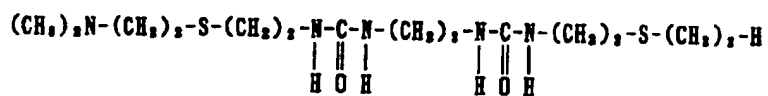
(2) - 6

15

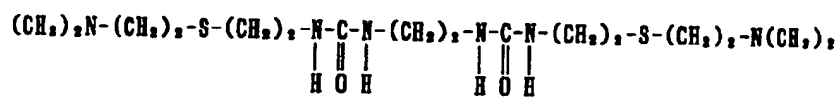
16



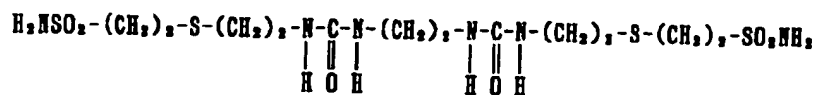
(2) - 7



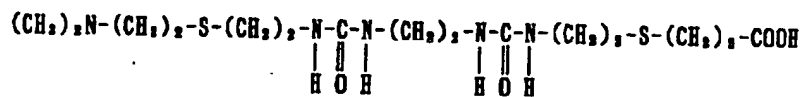
(2) - 8



(2) - 9

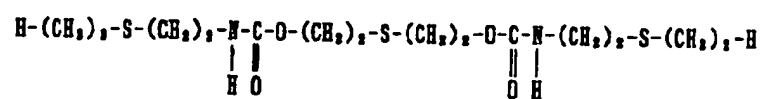


(2) - 10

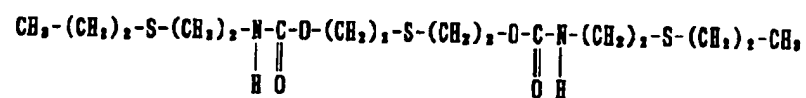


[0029]

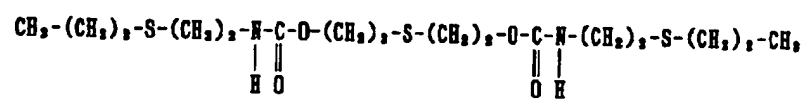
[化12]

¹⁷
 (2) - 11


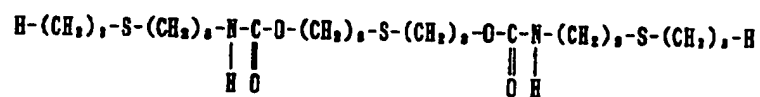
(2) - 12



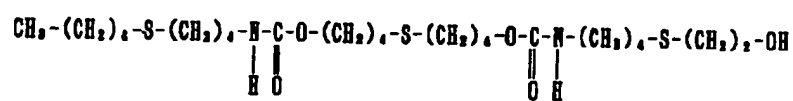
(2) - 13



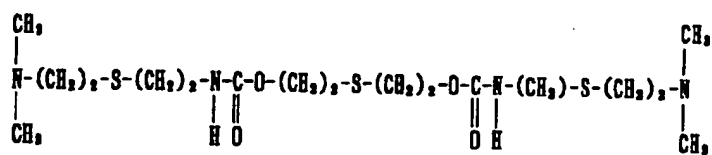
(2) - 14



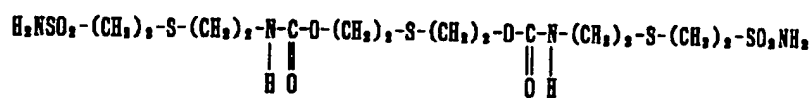
(2) - 15



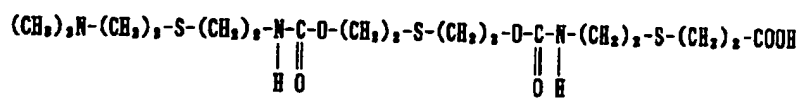
¹⁹
(2) - 16



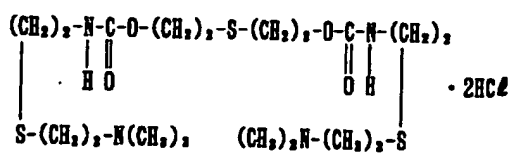
(2) - 17



(2) - 18



(2) - 19

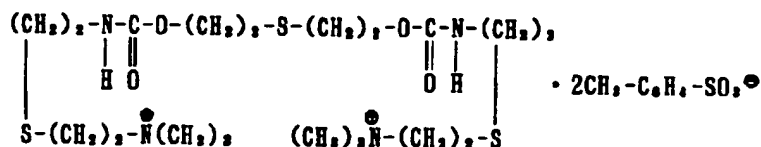


{0031}

{化14}

(2) - 20 ²¹

22



(2) - 21



(2) - 22



(2) - 23



(2) - 24



【0032】一般式(2)で表される化合物は、ごく一般的な方法で合成することができる。例えば、米国特許3,021,215号、英国特許950,089号、ジャーナル・オブ・オーガニックケミストリー第26巻1991~1995頁(1961年)、新実験化学講座14巻,1713~1726頁丸善(1978年刊)などに記載の方法を参考に合成できる。

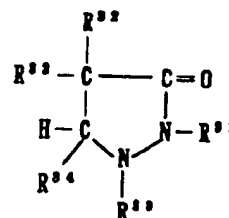
【0033】これら一般式(2)で表される化合物は、1種でも、2種以上組み合わせて用いてもよい。一般式(2)で表される化合物の現像液及び現像補充液への添加量は、 $1.6 \times 10^{-8} \sim 1.6 \times 10^{-1}$ モル/リットルが好ましく、特に好ましくは $1.6 \times 10^{-4} \sim 7.8 \times 10^{-11}$ モル/リットルである。

【0034】本発明の実施において、下記一般式(3)で表される化合物を現像液中に含有せしめるのは、好ましいことである。

【0035】

【化15】

一般式 (3)



【0036】一般式(3)式中、 R^{10} はアリール基を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は互いに同一でも異なっているてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。

【0037】更に詳しくは、一般式(3)において、 R^{10} はアリール基(例えばフェニル、ナフチル基)を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ水素原子、アル

キル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピルあるいは更に高級アルキル基など）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル基など）、アラルキル基（例えばベンジル基など）を表す。

【0038】また上記の R^{10} のアリール基及び $R^{11} \sim R^{14}$ のアルキル基、アリール基、アラルキル基は各々置換基を有していてもよく、各置換基としては例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0039】上記のうち、 R^{11} は水素原子かアミノ基で置換されたアルキル基、ヒドロキシアルキル基が好ましい。 R^{14} は水素原子が好ましい。

【0040】更に好ましくは R^{12} がヒドロキシアルキル基であって、 R^{13} がヒドロキシアルキル基、アルキル基、または置換アルキル基であって、 R^{10} がアリールまたは置換アリール基である場合である。

【0041】これらのアルキル基の炭素数としては、4以下が好ましい。

【0042】以下、一般式(3)で表される化合物の例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0043】3-1 1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

3-2 1-p-トリル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

3-3 1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン

3-4 1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン

3-5 1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン

3-6 1-フェニル-2-モルホリノメチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン

3-7 1-フェニル-2-モルホリノメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン

3-8 1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン

3-9 1-フェニル-5, 5-ジメチル-3-ピラゾリドン

3-10 1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン

3-11 1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

3-12 1-p-ヒドロキシフェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン

3-13 1-o-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

3-14 1-p-メトキシフェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

3-15 1-(3, 5-ジメチル)フェニル-4-メ

チル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン

【0044】一般式(3)で表される化合物は単独で用いても、2種以上を併用して用いてもよい。現像液における好ましい濃度は、現像液1リットルあたり一般式(3)で表される化合物の総モル数として0.02~0.08モルが好ましい。

【0045】また本発明の実施において、一般式(4)で表される化合物を現像液に用いることも好ましい。一般式(4)で表される化合物は、銀色調を改良する目的で現像液に添加することは特開平5-249623などで知られているが、本発明に用いた場合、経時安定性や残色性をさらに向上させ得ることが判った。

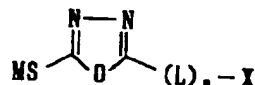
【0046】一般式(4)で表される化合物の現像液における好ましい濃度は、現像液1リットル当たり 1×10^{-3} モル~ 5×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-3} モル~ 1×10^{-2} モルである。

【0047】一般式(4)は、下記に示すとおりである。

【0048】

【化16】

一般式(4)



【0049】(式中、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはアルカリ条件下で開裂する基を表し、Lはアルキレン、アルケニレン、エーテル、チオエーテル、-CO-、-CS-、-NR-〔Rは水素原子あるいは置換してもよいアルキル基を表す〕を単独または組合せて構成される2価の有機基を表し、Xはアルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、ヒドロキシ基、置換してもよいヘテロ環残基を表す。nは0または1を表す。)

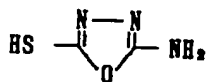
【0050】一般式(4)について更に詳しく説明する。式中、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはアルカリ条件下で開裂する基を表す。Lはアルキレン、アルケニレン、エーテル、チオエーテル、-CO-、-CS-、-NR-〔Rは水素原子あるいは置換してもよいアルキル基を表す〕を単独または組合せて構成される2価の有機基を表す。Lの好ましい例としてアルキレンを挙げることができ、このアルキレン基には置換基を有してもよい。Xはアルキル置換してもよいアミノ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基、ヒドロキシ基、置換してもよいヘテロ環残基を表す。アルキル置換基としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、さらにヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基などの親水性置換基が置換してもよい。Xの好ましい例としてアルキル置換してもよいアミノ基を挙げることができ、nは0または1を表す。

【0051】一般式(4)で表される化合物の具体例を下記に示す。ただし、以下例示に限定されるものではない。

【0052】

【化17】

4-(1)

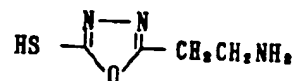


10

【0053】

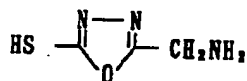
【化18】

4-(5)



4-(6)

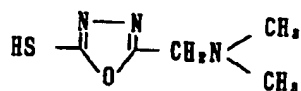
4-(2)



20

4-(3)

4-(7)

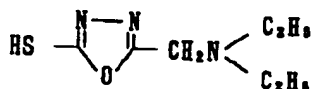


【0054】

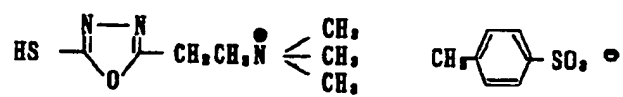
【化19】

4-(4)

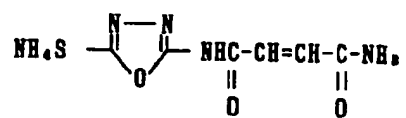
30



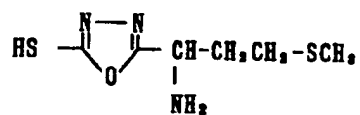
27
4 - (8)



4 - (9)



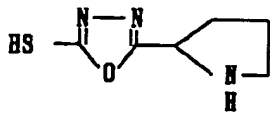
4 - (1 0)



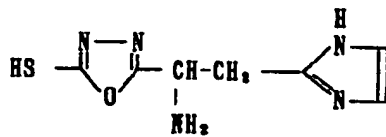
[0055]

[化20]

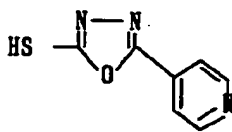
4-(11)



4-(12)



4-(13)



【0056】上記一般式(4)で表される化合物の合成は、例えば化合物4-(3)は、N、N-ジメチルグリシンメチルエステル(エチルアルコール溶液)に、抱水ヒドラジンを加えて反応させ、二硫化炭素を加え、水酸化カリウム(エチルアルコール溶液)でアルカリとして反応を進め、濃塩酸を加えることにより結晶として得ることができる。

【0057】また、化合物(4)-(7)は、γ-ブチロラクトンを出発物質として、同様に合成できる。

【0058】現像液には、その他、必要に応じて保恒剤、アルカリ緩衝剤、溶解助剤、銀スラッジ防止剤、pH調整剤、硬膜剤などを含有させてもよい。

【0059】保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えば

【0060】アルカリ緩衝剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウムの如きpH調節剤を含む。さらに特開昭61-28708号明細書記載の硼酸塩、特開昭60-93439号明細書記載のサッ

カローズ、アセトキシム、5-スルホサリチル酸、燐酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤の含有量は現像液のpHを一般に好ましくは9.0~13.0、より好ましくはpH10~12.5とするように選ぶ。

【0061】溶解助剤としては、ポリエチレングリコール類、及びこれらのエステルなど、増感剤としては、例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。

10 【0062】銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号明細書記載の銀汚れ防止剤、特開平3-51844号明細書記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特願平4-92947号明細書のシステイン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましく用いられる

【0063】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツイミダゾール系、トリアゾール系、ペンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系化合物が用いられる。

20 【0064】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。その他、L. F. A. メンソン著「フォトグラフィック・プロセス・ケミストリー」フォーカルプレス社刊(1966年)の226~229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号明細書などに記載のものを併用してもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号明細書の鉄とのキレート安定化

30 定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カルシウム、ポリリン酸塩等がある。

【0065】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。但し、迅速処理のためには、硬膜剤は現像処理工程で作用させるより、前記のように予め感光材料の塗布工程で硬膜剤を含有させ作用させるほうが好ましい。

【0066】本発明において現像液により処理する際のpHは好ましくは9.00~13.00の範囲であり、より好ましくは10.00~12.00のpHで処理される。

【0067】現像温度としては18~50℃、特に30℃~45℃であることが好ましく、現像時間としては6~15秒であることが好ましい。

【0068】この現像液には同一組成またはそれに準じた組成の現像補充液が用いられる。本発明における補充は、処理剤疲労と酸化疲労相当分を補充する。補充法としては、特開昭55-126243号に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号記載の面

積補充、特開平 1-149156 号記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよく、好ましい補充量は $220 \text{ ミリリットル}/\text{m}^2$ 以下、更に好ましくは $50 \sim 200 \text{ ミリリットル}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $80 \sim 190 \text{ ミリリットル}/\text{m}^2$ の現像補充液で補充される。

【0069】次に本発明の実施の際用いることができる定着剤について説明する。好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。pH 3.8 以上、好ましくは 4.2~5.5 である。

【0070】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸アンモニウムの濃度は 0.1~5 モル/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは 0.8~3 モル/リットルの範囲である。

【0071】本発明の実施に用いる定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが好ましく用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加するのが好ましい。

【0072】その他定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等の pH 緩衝剤、鉍酸（硫酸、硝酸）や有機酸（クエン酸、蔞酸、リンゴ酸など）、塩酸などの各種酸や金属水酸化物（水酸化カリウム、ナトリウム）等の pH 調整剤や硬水軟化剤を有するキレート剤を含むことができる。また、以下の化合物 $R-(B)_n-CH_2-COOH$ R は水酸基、アミノ基、スルホ基、ニトロ基及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも 1 つの基または原子で置換されたアルキル基またはアリール基を表す。B はエステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合を表し、n は 1 または 0 である。を用いることも好ましい。この化合物は単独で用いても複数の化合物と併用してもよい。また、酢酸等の pH 緩衝剤と併用することは好ましく用いられる。これらの化合物はまた、ナトリウムやカリウム等の塩として添加されてもよい。

【0073】定着促進剤としては、例えば特公昭 45-35754 号、同 58-122535 号、同 58-122536 号記載のチオ尿素誘導体、米国特許 4,126,459 号記載のチオエーテルなどが挙げられる。

【0074】次に本発明の被処理ハロゲン化銀写真感光材料に用いることができるハロゲン化銀粒子について説明する。

【0075】本発明にかかるハロゲン化銀乳剤は、現像開始から、定着、水洗、乾燥終了までの全処理時間（Edge to Edge）が 35 秒以下で処理されることが好ましい。

【0076】本発明に用いられる乳剤は、単独の乳剤で

あってもよいし、2 種以上の乳剤の混合によってもよい。混合される乳剤は平板粒子どうしてもよいし、正常晶やアスペクト比が 2 未満の双晶粒子でもよい。乳剤層は一層でもよいが、複数の層で構成されてもよい。

【0077】ハロゲン化銀乳剤は単分散性であるものが好ましく用いられ、平均粒径は中心に $\pm 20\%$ の粒径範囲に含ませるハロゲン化銀粒子が 50 重量%以上のものが特に好ましく用いられる。

【0078】ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等ハロゲン組成は任意であるが、銀色調の点で、塩化銀含有率 10% 以上の塩臭化銀あるいは塩沃臭化銀が好ましい。

【0079】ハロゲン化銀乳剤としては、粒子内部と表面が異なるハロゲン化銀組成を有するコア/シェル型或いは二重構造型の粒子も好ましく用いられる。なお、コア/シェル型乳剤を得る方法としては例えば米国特許 3,505,068 号、同 4,444,877 号、英国特許 1,027,146 号、特開昭 60-14331 号などに詳しく述べられている。ハロゲン化銀乳剤のコア/シェル型粒子は、該粒子の最外殻層の沃化銀含有量が、5 モル%未満であり、このましくは 3 モル%未満である。

【0080】ハロゲン化銀粒子の最外殻層の沃化銀含有量は種々の表面の元素分析手段によって検出できる。XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、オージェ電子分光、ISS などの方法を用いることは有用である。最も簡便で精度の高い手段として XPS があり、例えばハロゲン化銀粒子の最外殻層の沃化銀含有率はこの方法による測定値により定義することができる。

【0081】XPS 表面分析法により分析される深さは約 10 Å 程度といわれている。ハロゲン化銀粒子表面付近のヨード含量の分析に使用される XPS 法の原理に関しては、相原淳一らの「電子の分光」（共立ライブラリー 16、共立出版発行、昭和 53 年）を参考にすることができる。

【0082】上述した乳剤は、粒子表面に潜像を形成する表面潜像型あるいは粒子内部に潜像を形成する内部潜像型、表面と内部に潜像を形成する型のいずれの乳剤であってもよい。これらの乳剤は、物理熟成あるいは粒子調製の段階でカドミウム塩、鉛塩、亜鉛塩、タリウム塩、ルテニウム塩、オスミウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩などを用いてもよい。

【0083】乳剤は可溶性塩類を除去するためにヌーデル水洗法、フルキュレーション沈法などの水洗方法がなされてもよい。好ましい水洗法としては、例えば特公昭 5-16086 号記載のスルホ基をふくむ芳香族炭化水素系アルデヒド樹脂を用いる方法、または特開昭 63-158644 号記載の凝集高分子剤例示 G3、G8 など

を用いる方法が特に好ましい脱塩法として挙げられる。
 【0084】乳剤に化学増感を施す場合の増感手段としては、いわゆる硫黄増感、Se化合物による増感、Te化合物による増感、金増感、周期律表VIII族の貴金属（例えばPd、Pt、Irなど）による増感、及びこれらの組み合わせによる増感法を用いることができる。中でも金増感と硫黄増感との組み合わせや、金増感とSe化合物による増感の組み合わせが好ましい。また、還元増感と併用して行うことも好ましい。

【0085】化学増感時または終了時に沃素イオンを供給することは、感度や色素吸着の面から好ましい。特に沃化銀の微粒子の形態で添加する方法が好ましい。

【0086】化学増感をハロゲン化銀に吸着性をもつ化合物の存在下で行うことも好ましい。化合物として特にアゾール類、シアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、インダゾール類、チアゾール類、ピリミジン類、アザインデン類、特にこれらのメルカプト基を有する化合物やベンゼン環を有する化合物が好ましい。

【0087】還元処理、いわゆる還元増感を用いる場合は、還元性化合物を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg=1~7の銀イオン過剰状態を経過させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH=8~11の高pH状態を経過させる方法などによって、これをハロゲン化銀乳剤に施すことができる。またこれら2つ以上の方法を併用することもできる。

【0088】還元性化合物を添加する方法は、還元増感の程度を微妙に調節できる点で好ましい。

【0089】還元性化合物としては、無機または有機化合物のいずれでも良く、二酸化チオ尿素、第一スズ塩、アミン及びポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物、アスコルビン酸及びその誘導体、亜硫酸塩などが挙げられ、特に好ましくは二酸化チオ尿素、塩化第一スズ、ジメチルアミンボランが挙げられる。これら還元性化合物の添加量は、その化合物の還元性及びハロゲン化銀の種類、溶解条件等の乳剤製造条件によって異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} ~ 1×10^{-2} モルの範囲が適当である。これらの還元性化合物は、水あるいはアルコール類などの有機溶媒に溶解させハロゲン化銀粒子の成長中に添加される。

【0090】ハロゲン化銀粒子の最外殻層でない任意の部分及び/または殻層に還元処理を施し、そのままさらに粒子を成長させることも好ましく、効果制御の点から多段階積層される内部殻層表面、例えば種乳剤粒子表面あるいは成長休止時の殻層表面に施されることが好ましい。

【0091】還元処理は、特開昭2-135439号、同2-136852号などに示されているチオスルホン化合物の存在下で行われてもよい。

【0092】ハロゲン化銀写真感光材料には、メチン色

素類その他の分光増感色素を用いて分光増感がなされてよい。用いられる色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

【0093】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオピタントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核など5~6員異節環核を適用することができる。

【0094】これらの技術は、例えばドイツ特許第929, 080号、米国特許第2, 231, 658号、同第2, 493, 748号、同第2, 503, 776号、同第2, 519, 001号、同第2, 912, 329号、同第3, 655, 394号、同第3, 656, 959号、同第3, 672, 897号、同第3, 649, 217号、英国特許第1, 242, 588号、特公昭44-14030号に記載されたものである。

【0095】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらを組み合わせて用いてもよい。増感色素は組み合わせればしばしば用いられる。それらの代表的な例としては、米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 299号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 837, 862号、英国特許第1, 344, 281号、特公昭43-4936号などに記載されている。

【0096】増感色素の添加時間は粒子形成時、化学増感の前後や途中、塗布時までの任意の時期を選択できるが、数カ所に添加することが好ましい。

【0097】感光材料には支持体と乳剤層の間にクロスオーバーカット層を設けてもよい。この層は支持体と親水性コロイド層の間に設けられる下引き層でもよいし、下引き層と乳剤層の間に染料層を設けてもよい。下引き層に用いられる染料としては、ピラゾロン核やバルビツ

ール酸核を有するオキソノール染料、アゾ染料、アゾメチン染料、アントラキノン染料、アリーリデン染料、スチリル染料、トリアリールメタン染料、メロシアン染料、シアニン染料などが挙げられる。染料層に用いられる染料は微粒子状態で分散されていてもよい。染料としては具体的には特開昭2-264272号の6頁~12頁に記載の例示化合物(1-2、4、6、8、9、10、11、12、13~27、11-2、5、6、11-3、4、6、8、9、10、11、12、14~28、1V-3、5、6、8、10~16、V-3、5、6、7)などが挙げられ使用することができる。【0098】また、これらの化合物は、国際特許公報8/04794、ヨーロッパ特許0274723A1号、同276、566号、同299、435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、55-155351号、同61-205934号、同48-68623号、米国特許第2,527,583号、同3,486,897号、同3,746,539号、同3,9*

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648右上		996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～8	IV
減感色素	23	IV			998	B
染料	25～26	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648右上			
カブリ制御剤・安定						
	24	IV	649右上		1006～7	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651左		1004～5	X
界面活性剤	26～7	XI	650右		1005～6	XI
帯電防止剤	27	XII	650右		1006～7	XIII
可塑剤	27	XII	650右		1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650右		1008～9	XVI
バインダー	26	XXII			1003～4	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0100】感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-17643の2頁及びRD-18716の1009頁に記載されているものが挙げられる。また支持体としてポリエチレン-2、6-ナフタレートを用いてもよい。適当な支持体としてはプラスチックフィルムなどで、これら支持体の表面には塗布層の接着をよくするために、下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0101】本発明において現像液とは、実際に感光材料を現像する処理液を示し、好ましくは自動現像機の現像槽に入る現像液である。現像補充液とは、感光材料現像中に補充する補充液をいう。

【0102】本発明の好ましい処理時間は、Edge to Edge 35秒以内であるが、25秒以下が好

*33,798号、同4,130,429号、同4,040,841号等に記載されている方法に準じて容易に合成することができる。

【0099】乳剤には、物理熱成または化学熱成前後の工程において、各種の写真用添加剤を用いることができる。ヒドラジン化合物を添加することもでき、特開平5-134743の化合物が好ましく、特にその一般式(5)及び造核促進剤として一般式(7)、(8)が好ましい。テトラゾリウム塩を添加することもでき、特開平2-250050記載のものがとくに好ましい。その他、公知の添加剤としては、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD)No.17643(1978年12月)、同No.18716(1979年11月)及び同No.308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら3つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を以下に掲載した。

ましい。ここでEdge to Edgeとは、被処理感光材料の一部(例えば先端部)について処理液による処理が開始し、処理が終了して同一部が乾燥状態になる(例えば乾燥されて排出される)までの時間(いわゆる渡り時間を含む)を言う。

【0103】自動現像機を用いる場合、被処理感光材料の先端が現像液に浸漬し始める時点から、処理工程を経て、同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間が35秒以下であることが好ましく、10秒~25秒が特に好ましい。

【0104】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0105】実施例1

本実施例においては、例えばX線用感光材料として利用可能なハロゲン化銀写真感光材料について、本発明の処*

*理方法を適用した。ここではまず、以下の方法により、六角平板種乳剤を作成した。

【0106】次の溶液A～Dを用いた。

〈溶液A〉

オセインゼラチン	60.2 g
蒸留水	20.0リットル
ポリイソプロピレンーポリエチレンオキシージコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	5.6ミリリットル
KBr	26.8 g
10% H_2SO_4	144ミリリットル

〈溶液B〉

$AgNO_3$	1487.5 g
蒸留水で 3500ミリリットルとする。	

〈溶液C〉

KBr	1029 g
KI	29.3 g
蒸留水で 3500ミリリットルにする	

〈溶液D〉

1.75N KBr水溶液

下記銀電位制御量

【0107】35℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの各々64.1ミリリットルを同時混合法により2分間で添加し、核形成を行った。

【0108】溶液B及び溶液Cの添加を停止した後、60分間で溶液Aの温度を60℃に上昇させ、再び溶液Bと溶液Cを同時混合法により、各々68.5ミリリットル/minの流量で50分間添加した。この間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液Dを用いて+6mVになるように制御※30

20※した。添加終了後3%KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行い種乳剤EM-0とした。このように作成した種乳剤EM-0は、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0～2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板の厚さ0.07μm、平均直径（円直径換算）は0.5μmであることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0109】（平板乳剤の調製）以下の4種類の溶液を用いて1.53モル%AgIを含有する平板状沃臭化銀乳剤EM-1を作成した。

【0110】

〈溶液A1〉

オセインゼラチン	29.4 g
ポリイソプロピレンーポリエチレンオキシージコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	2.5ミリリットル
種乳剤EM-0	0.588モル相当
蒸留水で 1400ミリリットルとする。	

【0111】

〈溶液B1〉

$AgNO_3$	1404.2 g
蒸留水で 2360ミリリットルとする	

〈溶液C1〉

KBr	963 g
KI	27.4 g
蒸留水で 2360ミリリットルとする	

〈溶液D1〉

1.75N KBr水溶液

下記銀電位制御量

【0112】60℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの全量を同時混合法により21.26ミリリットル/minの流速で111分間

で添加成長を行った。

【0113】この間の銀電位を溶液D1を用いて+25mVになるように制御した。

【0114】添加終了後、過剰な塩類を除去するため、

デモールN（花王アトラス社製）水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い、オセインゼラチン92.2gを含むゼラチン水溶液を加え、攪拌再分散した。

【0115】得られた乳剤EM-1の粒子約3000個を電子顕微鏡により観察・測定し形状を分析した結果、*

〈溶液A2〉

オセインゼラチン	6g
ポリイソプロピレンーポリエチレンオキシジコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール水溶液	1ミリリットル
蒸留水	700ミリリットル

〈溶液B2〉

硝酸銀	170g
蒸留水	410ミリリットル

〈溶液C2〉

塩化ナトリウム	35.1g
臭化カリウム	47.6g
6塩化イリジウム塩	50μg
ポリイソプロピレンオキシジコハク酸	
エステルナトリウム塩10%エタノール溶液	3ミリリットル
オセインゼラチン	11g
蒸留水	407ミリリットル

溶液A2を40℃に保温した後、EAg値が120mVになるように塩化ナトリウムを添加した。次に特開昭57-92523号と同57-92524号記載の混同攪拌機を用いて、ダブルジェット法にて溶液B2及び溶液C2を添加した。添加量は下記に示したように全添加時間25分の間において、徐々に添加流量を増加させ、EAg値を一定に保ちながら添加を行った。

添加時間 (分)	B2液 (ミリリットル/min)	C2液 (ミリリットル/min)
0	5.4	5.3
7	5.4	5.3
10	22.0	21.6
25	22.0	21.6

【0121】EAg値の測定には、金属銀電極と、ダブルジャンクション型飽和Ag/AgCl比較電極を用いた（電極の構成は、特開昭57-197534号に開示されているダブルジャンクションを使用した）。

【0122】また、溶液B2液、C2液の添加には、流量可変型のローラーチューブ定量ポンプを用いた。添加中、乳剤のサンプリングにより、系内に新たな粒子の発生が認められないことを電子顕微鏡により観察し、確認している。更に添加中、系のpH値を3.0に一定に保つように3%硝酸水溶液で制御した。

【0123】B2液、C2液を添加終了後、乳剤は10分間オストワルド熟成した後、常法により、脱塩、水洗を行い、その後オセインゼラチンの水溶液600ミリリットル（オセインゼラチン15g含有）を添加して55℃、30分間攪拌により分散した後、750ミリリットル

* 平均粒子厚さ0.25μm、平均粒子直径1.05μmで分布の広さが18%の六角平板状粒子であることが判明した。

【0116】次に示す4種の溶液を用いて塩臭化銀乳剤Em-2、3を調製した。

【0117】

※【0118】EAg値は120mVより添加開始7分後に塩化ナトリウム水溶液を用いてEAg値100mVに変化させ、以後混合の完了までこの値を維持した。

【0119】EAg値を一定に保つため、3モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液を用いてEAg値を制御した。

※【0120】

ルに調製した。この方法により、立方体で、粒径が0.2μmで塩化銀含有率が60モル%の塩臭化銀乳剤（Em-3）を得た。同様にして、立方体で塩化銀含有率が6モル%の塩臭化銀（Em-2）を得た。

【0124】（試料の作成）それぞれの乳剤について50℃に保った状態で、下記に示す増感色素（A）及び（B）をハロゲン化銀1モル当たり150mg及び15mg添加した後、チオシアン酸アンモニウム塩を銀1モル当たり7.0×10⁻⁴モル、及び適当な量の塩化金酸とハイポを添加して化学熟成を行い、平均粒径0.06μmのAgI微粒子乳剤を6×10⁻⁴モル/Ag1モル添加後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン3×10⁻³モルで安定化した。

【0125】増感色素（A）：5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-（3-スルホプロピル）オキ

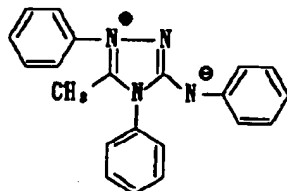
サカルボシアニン塩無水物

増感色素(B): 5, 5'-ジ-(ブトキシカルボニル)-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

*【0126】それぞれの乳剤液(感光性ハロゲン化銀塗布液)に用いた添加剤は次のとおりである。添加量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示す。

【0127】

【化21】



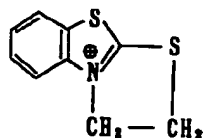
150mg

【0128】

1-ブチル-カテコール	400mg
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	1.0g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	2.5g
トリメチロールプロパン	10g
ジエチレングリコール	5g
ニトロフェニル-トリフェニル-ホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	1.5mg

【0129】

※ ※【化22】

CH₂SO₃⁻

70mg

【0130】

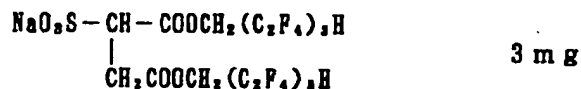
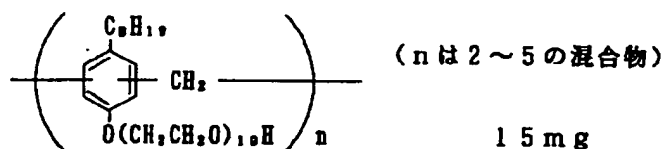
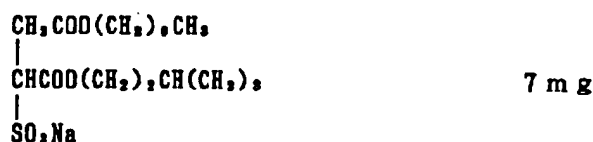
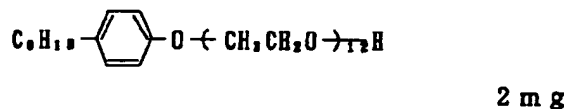
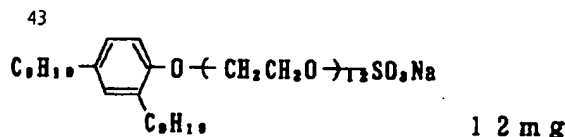
n-C₁₂H₂₅OCH₂CH(OH)CH₂N(CH₂COOH), 1g
 また保護層液に用いた添加剤は次のとおりである。添加 ★【0131】
 量はゼラチン1g当たりの量で示す。

★30

面積平均粒径7μmのポリメチルメタクリレートからなるマツト剤	7mg
コロイドシリカ(平均粒径0.013μm)	70mg
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	30mg
(CH ₂ =CHSO ₂ -CH ₂ -) ₂ O	36mg

【0132】

【化23】



【0133】



以上の塗布液を用いて、次のように試料を調製した。即ち、写真乳剤層はゼラチン量として片面当たり2.0 g/m²、また塗布銀量は片面1.6 g/m²となるように、さらに保護層はゼラチン付き量として片面1.15 g/m²となるように、2台のスライドホッパー型コーターを用い、毎分80mのスピードで支持体上に両面同時塗布を行い、2分20秒で乾燥し、試料を得た。支持体上としては、グリシジメタクリレート50wt%、メチルアクリレート10wt%、ブチルメタクリレート4*

*0wt%の3種モノマーからなる共重合体の濃度が10wt%になるように希釈して得た共重合体水性分散液を下引き液として塗設した。支持体は厚さ175μmのX線フィルム用の青色着色をしたポリエチレンテレフタレートフィルムベースを用いた。

【0134】上記のごとくして、前記した乳剤Em-1~3より、それぞれ試料1~3を作製した。

【0135】次に本実施例に用いた現像液、現像補充液及び定着液の組成を示す。

現像補充液処方

Part-A (12リットル仕上げ用)

水酸化カリウム	450 g
亜硫酸カリウム (50%溶液)	2280 g

45	46
ジエチレンテトラミン5酢酸	120 g
炭酸水素ナトリウム	132 g
5-メチルベンゾトリアゾール	1.2 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.2 g
一般式(1)で表される化合物	表1に記載の量
一般式(2)で表される化合物	表1に記載の量
一般式(4)で表される化合物	表1に記載の量
水を加えて	5リットルに仕上げる
Part-B (12リットル仕上げ用)	
氷酢酸	170 g
トリエチレングリコール	185 g
一般式(3)で表される化合物	表1に記載の量
5-ニトロインダゾール	0.4 g

【0136】

定着液処方

Part-A (18リットル仕上げ用)

チオ硫酸アンモニウム (70wt/vol%)	6000 g
亜硫酸ナトリウム	110 g
酢酸ナトリウム・3水塩	450 g
クエン酸ナトリウム	50 g
グルコン酸	70 g
1-(N, N-ジメチルアミノ)-エチル-5-メルカプトテトラゾール	18 g

Part-B (18リットル仕上げ用)

硫酸アルミニウム	800 g
----------	-------

【0137】現像補充液の調製は、水約5リットルにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え12リットルに仕上げ、KOHでpHを10.40に調整した。これを現像補充液とする。

【0138】この現像補充液1リットルに対して氷酢酸を2.4g/リットル、臭化カリウムを0.054モル/リットル添加し、KOHでpHを10.15に調整し現像液A~Pを調整した。

【0139】定着液の調製は、水約5リットルにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え18リットルに仕上げ、硫酸とNaOHを用いてpHを4.4に調整した。これを定着補充液とする。

【0140】試料1及び、表1の「処理剤」の欄に示した現像液DevA~P液を用いて、次のような評価を行った。

【0141】〈センシトメトリー〉試料を2枚の蛍光増感紙SRO-250 (コニカ製) ではさみ、管電圧80kV、管電流100mA、照射時間50msecでウェッジ像を焼き付け、下記に示す処理を行った14×17cmの試料で評価した。結果を表1に示す。表1の感度は処理No. 1における45秒処理での感度を100とした時の相対感度で示した。

【0142】処理方法：上記現像液、定着液を入れたXray用自動現像機SRX-502 (コニカ製) を、搬送速度を変え25秒で処理できるように改良したものに

入れ、25秒と45秒処理モードで処理した。処理温度は現像温度は35℃、定着温度は33℃、水洗温度は20℃、乾燥温度は45℃とした。現像液の補充量 (現像液補充量の流入量) は表1の補充量の欄に示す量、定着液は400ミリリットル/m²とした。なお、処理液は、各々の処理条件で処理レベルが平衡状態になるようなランニングを行った液を用いた。

【0143】〈銀色調の評価〉タングステン光にて透過光黒化濃度が1.0になるように均一に露光し、センシトメトリーと同様の処理方法で処理した後、写真観察用光源台で目視により下記5段階の評価を行った。

- 5: 黒色
- 4: わずかに黄色みがある
- 3: やや黄色みがあるが実用性可
- 2: 黄色みがあり実用範囲の限界
- 1: 黄色みが多く実用性不可

【0144】結果を表1に示す。

【0145】〈残色性の評価〉残色汚染の程度は、未露光の試料を、センシトメトリーと同様の処理方法 (処理時間25秒) で現像した試料を目視により以下の5段階で評価した。

- 5: 残色汚染無し
- 4: 残色汚染僅かに有り
- 3: 残色汚染やや有るが実用性可
- 2: 残色汚染やや多いが実用範囲の限界

1: 残色汚染が多く実用性不可
得られた結果を表1に示す。

* 度を損なうことなく、経時安定性に優れ、銀色調性、残色性の向上した処理を実現できる。

【0146】表1から理解されるように、本発明に係る
処理によれば、補充液を低減し、迅速処理されても、感*

【0147】

【表1】

処 理 順 号	処 理 材	一般式(1)の	一般式(2)の	一般式(3)の		一般式(4)の		補充量 g/100g	感 度		銀 色 調 色	備 考
		化合物 モル/リットル	化合物 モル/リットル	化合物 モル/リットル	化合物 モル/リットル	45° 処理	25° 処理					
1	A	AIIB キノン 0.27	-	-	-	-	-	360	100	80	1 1	比 較
2	B	AIIB キノン 0.27	II-31 0.02	-	-	-	-	360	100	83	2 1	比 較
3	C	A-1 0.2	-	-	-	-	-	360	98	82	2 2	本発明
4	D	A-1 0.2	II-31 0.02	-	-	-	-	360	101	88	4 4	本発明
5	E	A-1 0.3	II-31 0.02	-	-	-	-	360	105	102	4 4	本発明
6	F	A-1 0.2	II-31 0.04	-	-	-	-	360	105	103	4 4	本発明
7	G	A-1 0.2	II-22 0.02	-	-	-	-	360	102	100	4 4	本発明
8	H	A-1 0.2	II-22 0.04	-	-	-	-	360	106	103	4 4	本発明
9	I	A-2 0.2	II-31 0.02	-	-	-	-	360	102	100	4 4	本発明
10	J	A-2 0.3	II-31 0.02	-	-	-	-	360	106	103	4 4	本発明
11	K	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.01	-	-	-	360	108	107	4 4	本発明
12	L	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.025	-	-	-	360	108	108	4 4	本発明
13	M	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.04	-	-	-	360	108	108	4 4	本発明
14	N	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.025	-	-	-	360	107	107	4 4	本発明
15	O	A-1 0.2	II-31 0.02	-	-	IV-3 0.001	-	360	106	108	5 5	本発明
16	P	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.025	IV-3 0.001	-	-	360	108	108	5 5	本発明
17	D	A-1 0.2	II-31 0.02	-	-	-	-	180	100	87	4 4	本発明
18	L	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.025	-	-	-	180	102	100	4 4	本発明
19	O	A-1 0.2	II-31 0.02	-	-	IV-3 0.001	-	180	100	100	5 5	本発明
20	P	A-1 0.2	II-31 0.02	II-3 0.025	IV-3 0.001	-	-	180	103	103	5 5	本発明

【0148】実施例2

試料2、3を用いて補充量を180にした他は実施例1
と同様の実験を行い、銀(Ag)色調の評価を行った結
果を表2に示す。

【0149】表2から理解されるように、本発明に係る

処理によれば、補充液を低減し、迅速処理されても、感
度を損なうことなく、経時安定性に優れ、銀色調性の向
上した処理を実現できる。

【0150】

【表2】

処理	処理剤	試料 (乳剤)	感 度		銀色調	備 考
			45' 処理	25' 処理		
21	A	2	100	88	1	比較
22	B	2	100	90	1	比較
23	C	2	100	97	1	比較
24	D	2	104	108	4	本発明
25	D	3	98	97	5	本発明
26	E	2	108	107	4	本発明
27	E	3	103	103	5	本発明
28	F	2	108	108	4	本発明
29	F	3	103	103	5	本発明
30	G	2	107	107	4	本発明
31	I	2	107	107	4	本発明
32	L	2	109	109	4	本発明
33	L	3	105	105	5	本発明
34	N	2	109	108	4	本発明
35	O	2	108	108	5	本発明
36	O	3	105	105	5	本発明
37	P	2	110	110	5	本発明
38	P	3	110	110	5	本発明

【0151】実施例3

試料1及び処理剤として現像液A～Pを用いて、経時安定性の評価を行った。

【0152】〈経時安定性の評価〉試料1のフィルムに対し、 $\text{Fog} + 1.0$ の濃度を得るのに必要なX線量の逆数を、Aの調液直後の値を100とした場合の相対値で示す。これを調液後の他10日後、30日後について

も評価した。結果を表3に示す。

【0153】表3から理解されるように、本発明に係る処理によれば、きわめて経時安定性に優れた処理が達成できた。

【0154】

【表3】

処理	処理剤	経時安定性			備 考
		調液直後	10日後	30日後	
39	A	100	89	72	比 較
40	B	100	88	72	比 較
41	C	98	87	70	比 較
42	D	101	98	94	本発明
43	E	105	102	98	本発明
44	K	108	106	104	本発明
45	L	108	107	105	本発明
46	M	108	107	105	本発明
47	O	106	106	106	本発明
48	P	108	108	108	本発明

【0155】

【発明の効果】本発明によれば、補充液を低減し、迅速処理されても感度を損なうことなく、経時安定性に優

れ、銀色調性、残色性の向上したハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することができた。